Gleichgewichtsstudien an Wismutverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Alfred Bulla

aus Breslau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Montag, den 27. Februar 1911, vormittags 11½ Uhr

im Musiksaale der Universität:

Vortrag:

„Über Katalyse"

und

Promotion.

Breslau
Druck von H. Fleischmann
1911.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geh.-Rat Prof. Dr. **Buchner**.

Rigorosum bestanden am 8. II. 11.

Dem Andenken

meiner Eltern

Zu ganz besonderem Danke bin ich

Herrn Professor Dr. W. Herz

verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Förderung meiner Studien und das ausserordentliche Interesse, welches er mir gegenüber stets bekundete.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0027

Anregung und Förderung erfuhren meine naturwissenschaftlichen Studien ferner vornehmlich durch die Herren

Geheimrat Professor Dr. Ladenburg,

Geheimrat Professor Dr. Hintze,

Professor Dr. Frech,

Dr. Baumann,

Dr. Wysogorski

und

Dr. Riegner.

Ihnen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Ueber hydrolytische Spaltungen.

Das Wasser wird im allgemeinen als ein chemisch ziemlich indifferenter Stoff angesehen, obwohl es bekannt ist, dass sich die Reaktionen mit Vorliebe in wässrigen Lösungen abspielen. Die Wirkung des Wassers wird hierbei aber entsprechend der van't Hoff'schen Lösungstheorie in erster Linie auf physikalische Ursachen zurückgeführt und erst ganz neuerdings hat man sich dazu entschlossen, besonders für konzentriertere Lösungen auch chemische Beziehungen anzunehmen, deren Einzelheiten aber noch wenig bekannt sind. Jedenfalls kann man in sehr vielen Fällen die Reaktionsgleichungen unter Ausserachtlassung des Wassers schreiben. Im Gegensatze hierzu stehen diejenigen Reaktionen, bei denen das Wasser in der Umsetzungsgleichung eine Rolle spielt. Diese Fälle bezeichnet man als Hydrolysen oder hydrolytische Spaltungen. Einer der wichtigsten dieser Fälle ist derjenige, wo normale Salze nicht, wie zu erwarten ist, neutrale, sondern saure oder alkalische Lösungen ergeben.

Bekannt ist die alkalische Reaktion von Natriumkarbonat (Na_2CO_3) in wässriger Lösung, die auf Hydroxylionen zurückgeführt werden muss, obgleich uns die Formel des Natriumkarbonates keine Andeutung darüber gibt, woher die Alkaleszenz kommen kann. Sie muss vom Wasser herrühren,

das zwar im reinen Zustande ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität ist, aber, wie genaue Versuche erwiesen haben, eine, wenn auch sehr geringe, elektrolytische Leitfähigkeit besitzt.

Im Wasser müssen daher geringe Ionenmengen vorhanden sein, und zwar handelt es sich bei der Wasserdissoziation wesentlich um die Gleichung

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'.$$

Das Wasser, das in Wirklichkeit weder sauer noch alkalisch reagiert, spaltet nach dieser Formulierung Säure — und Basisionen ab, deren Wirkungen sich bei ihrer gleichzeitigen Bildung aufheben müssen.

Das Wasser ist übrigens keineswegs der einzige Stoff, der sowohl Wasserstoff — als auch Hydroxylionen abzuspalten vermag, es gibt eine ganze Klasse derartiger Verbindungen, die als amphotere Elektrolyte bezeichnet werden.

Auf einer solchen amphoteren Natur des Aluminiumhydroxydes z. B. beruht es, dass sich dieses Metallhydroxyd in Kalilauge auflöst, indem sich Aluminate bilden.

Die Ionen des Wassers sind wie alle Ionen reaktionsfähig, und man wird daher gewisse Fälle erwarten müssen, bei denen das Wasser in auffälliger Weise reagiert.

Ein solcher Fall liegt bei der Natriumkarbonatlösung vor. In dieser sind — von weiteren möglichen Komplikationen abgesehen — die folgenden Jonen vorhanden:

$$2\ Na^{\cdot},\ CO_3'',\ H^{\cdot},\ OH'.$$

Die Kohlensäure (H_2CO_3) ist nun eine sehr schwache Säure, d. h. es können nur wenige H·-Ionen neben

CO_3''-Ionen bestehen bleiben. Wo also diese beiden Jonenarten in grösserer Anzahl aufeinandertreffen, werden sich die undissoziierten Molekeln bilden, da alle schwachen Säuren einen geringen Dissoziationsgrad haben. In der Natriumkarbonatlösung werden demnach die Wasserstoffionen des Wassers grossenteils — denn etwas dissoziiert ist die Kohlensäure natürlich auch — mit den Anionen des Natriumkarbonats reagieren. Es bleiben daher neben freien Natriumionen freie Hydroxylionen übrig, welche die alkalische Reaktion der Lösung erklären.

Ganz ähnlich wie beim Natriumkarbonat verhält sich das Wasser noch bei einer grossen Zahl anderer Salze, die sich von schwachen Säuren ableiten, und die aus demselben Grunde auch alkalisch reagieren.

In entsprechender Weise ist weiterhin die saure Reaktion von Salzen schwacher Basen zu erklären. Ein solches Beispiel bietet eine Kupfersulfatlösung, die stets sauer reagiert, obwohl die Ionen des Salzes keine Möglichkeit einer Bildung von Wasserstoffionen bieten. In der Lösung befinden sich aber noch die Ionen des Wassers, so das mindestens die folgenden Ionen zugegen sind:

$$Cu^{\cdot\cdot}, SO_4'', H^{\cdot}, OH'.$$

Das Kupferhydroxyd ist nun eine schwache, d. h. nur wenig dissoziierte Base; es bildet sich also aus den Ionen die undissoziierte Verbindung $Cu(OH)_2$ und die nun nicht mehr kompensierten Wasserstoffionen erteilen der Lösung eine saure Reaktion. Auch hier wieder schreitet die Bildung des Kupferhydroxyds nur so weit fort, wie es seine Dissoziation — denn etwas dissoziiert ist es auch — gestattet.

Mit Hilfe der einfachen Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes ist es nun möglich, den Grad der hydrolytischen Wirkung des Wassers zu berechnen. Die elektrolytische Dissoziation einer wässrigen Lösung, die Salz, Säure und Base enthält, lässt sich folgendermassen ausdrücken, (wenn S Säurerest und B Basenrest bedeutet):

$$\begin{aligned} SB &= S' + B' \\ SH &= S' + H' \\ BOH &= B' + OH' \\ H_2O &= H' + OH'. \end{aligned}$$

Die hydrolytische Spaltung entspricht nun der Gleichung:

$$BS + H_2O = BOH + HS.$$

Bezeichnet man die Konzentrationen von

$$\begin{aligned} BS &\text{ mit } c_1 \quad H' \text{ mit } a_2 \\ SH &\text{ mit } c_2 \quad S' \text{ mit } a_3 \\ BOH &\text{ mit } c_3 \quad OH' \text{ mit } a_4, \\ B' &\text{ mit } a_1 \end{aligned}$$

so ergeben sich den obigen fünf Umsetzungsgleichungen entsprechend die fünf Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes

$$\begin{aligned} &\text{I.} \quad K_1 c_1 = a_3 a_1 \\ &\text{II.} \quad K_2 c_2 = a_3 a_2 \\ &\text{III.} \quad K_3 c_3 = a_1 a_4 \\ &\text{IV.} \quad K_4 = a_2 a_4 \\ &\text{V.} \quad K_5 c_1 = c_2 c_3, \end{aligned}$$

wobei K_1, K_2, K_3, K_4 die Dissoziationskonstanten und K_5 die Konstante der hydrolytischen Spaltung sind. Die Menge des Wassers in den Gleichungen IV. und V. kann als konstant angesehen und in die Konstante des Gleichgewichts mit hineingezogen werden, da die Wasserkonzentration so gross ist, dass sie bei der Reaktion nur in nicht zu berücksichtigender Weise geändert wird. Durch Multiplikation von Gleichung II. mit III. und Division von I. ergibt sich

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} a_2 a_4.$$

Nach IV. ist

$$a_2 a_4 = K_4;$$

also ist

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Nach V. ist

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = K_5,$$

also ist

$$K_5 = \frac{K_1 \; K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

Der Grad der hydrolytischen Spaltung ist also aus den Dissoziationskonstanten zu berechnen.

Eine sehr einfache Berechnung nach dem Massenwirkungsgesetze gestatten diejenigen Hydrolysen, bei denen das gebildete Hydrolysenprodukt als Bodenkörper zur Abscheidung gelangt. Nach dem Satze, dass die aktive Masse eines festen Körpers konstant ist, und gemäss der Erfahrung,

dass bei den hydrolytischen Spaltungen die Konzentration des Wassers so bedeutend ist, dass ihre durch die Reaktion bewirkte Aenderung vernachlässigt werden kann, muss ein der Umsetzungsgleichung

$$BS + H_2O = BOH + HS$$

entsprechender Vorgang, wo BOH Bodenkörper ist, die Beziehung

$$\frac{[BS]}{[HS]} = \text{konstant}$$

liefern.

Derartige Verhältnisse treten bei der Hydrolyse der Wismuthaloide ein.

Hydrolyse der Wismuthaloide.

Die Fällung eines basischen Wismutsalzes aus Wismutchlorid durch Wasser gehört zu den bekanntesten Schulbeispielen einer hydrolytischen Spaltung. Es ist daher eigentlich überraschend, dass keine vollständige und genaue Untersuchung der hierbei sich abspielenden Vorgänge vorhanden ist. Es ist nur eine vor vielen Jahren von W. Ostwald[1]) ausgeführte Studie über diesen Gegenstand bekannt, in der zum ersten Male die Massenwirkung des Wassers bei der Zersetzung des Wismutchlorids betont wird.

Die nachfolgenden Ergebnisse können als ein weiterer Versuch angesehen werden, die Hydrolysengleichgewichte

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 12,269.

der Wismuthaloide vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes zu betrachten.

Die Zersetzung von Wismutchlorid und -bromid durch Wasser ist gegenüber den analogen bekannten Spaltungen des Wismutnitrats und Antimonchlorids durch grosse Einfachheit ausgezeichnet. Während bei den letzteren je nach der Konzentration verschieden zusammengesetzte Hydrolysenprodukte entstehen[1]), sind in dem vorliegenden Falle — wenigstens bei 25° und 50°, worauf sich die folgenden Versuche beziehen — nur die basischen Salze BiOCl und BiOBr bekannt. Dass dies für das Wismutchlorid zutrifft, ist schon von Ostwald[2]) hervorgehoben worden; es geht dies weiterhin aus einer Untersuchung von W. Herz[3]) und neuen, von mir speziell zu diesem Nachweise angestellten Versuchen hervor. Es wurden bei den verschiedensten Konzentrationen Wismutchlorid und -bromid durch Wasser zerlegt und bei der Analyse des Bodenkörpers stets die Zusammensetzung BiOCl bezw. BiOBr[4]) gefunden. Es geht dies für das Wismutchlorid auch aus meinen Versuchen 1, 2, 3 (siehe später) hervor, wo die entstandenen Salzsäuremengen gerade so gross sind, wie man unter der Annahme einer Zersetzung

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

erwarten kann.

---

[1]) Rutten, Z. anorg. Chem. 30,342. — Allan, Journ. Amer. Chem. Soc. 25,307. — van Bemmelen, Meerburg und Noodt, Z. anorg. Chem. 33,272.

[2]) l. c.

[3]) Z. anorg. Chem. 36,346

[4]) S. auch Gutbier, Journ. prakt. Chem. [2] 78,409.

Um nachzuweisen, dass auch durch wenig Wasser BiOCl aus $BiCl_3$ entsteht, wurde der Bodenkörper analysiert, der durch Einwirkung von 2 ccm Wasser auf 1 g Wismutchlorid gebildet wird. Analyse:

0,1960 g Substanz gaben 0,1930 g Bi_2S_3,
d. h. % Bi gef. 80,0, ber. für BiOCl 80,2.

Der Bodenkörper durch Einwirkung von 1 ccm Wasser auf 1 g Wismutchlorid lieferte folgende Analyse:

0,1802 g Substanz gaben 0,1779 g Bi_2S_3,
d. h. 80,2% Bi.

Ebenso lieferte $BiBr_3$ bei der Zersetzung durch Wasser stets BiOBr. Für grosse Verdünnungen geht dies aus den bereits erwähnten Untersuchungen von W. Herz[1]), sowie aus meinem Versuch I Seite 26, hervor. Die Bodenkörper bei der Einwirkung von 2 ccm Wasser auf 1 g Wismutbromid wurden analysiert, und ebenso von 1 ccm Wasser auf 1 g Wismutbromid. Analysen:

0,1825 g Subst. gaben 0,1534 g Bi_2S_3
0,3741 g „ „ 0,3142 g „
entsprechend 68,3% Bi und
68,3% Bi; ber. für BiOBr 68,4% Bi.

Auch bei 50° ergab die Analyse von Bodenkörpern, die bei der Einwirkung von 1 g Wismutchlorid bezw. -bromid auf 2 ccm Wasser entstanden, dass derselbe Boden-

[1]) l. c.

körper wie bei 25° auftritt, nämlich BiOCl und BiOBr. Analysen:

0,1776 g Subst. gaben 0,1757 g Bi_2S_3
gleich 80,4% Bi; ber. für BiOCl 80,2% Bi.
0,2783 g Subst. gaben 0,2338 g Bi_2S_3
gleich 68,3% Bi; ber. für BiOBr 68,4% Bi.

Die Spaltung der Wismuthaloide $BiHlg_3$ entspricht also stets der Formel

$$BiHlg_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOHlg + 2\ HlgH.$$

Hydrolyse des Wismutchlorids bei 25°.

Das Wismutchlorid wurde von Kahlbaum als rein bezogen. Zur Ueberführung von etwa vorhandenem Oxychlorid wurde das Präparat mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, schwach erwärmt und zuletzt geschmolzen. Die erstarrte Schmelze wurde vor der Benutzung gepulvert. Die Reinheit des Chlorids wurde durch die Analyse bewiesen.

% Bi gef. 66,0 ber. 66,2.

Die hydrolytischen Gleichgewichte sind nach verschiedenen Methoden erreichbar: erstens durch Zusammenbringen von Wismutchlorid mit wechselnden Wassermengen, zweitens durch Behandlung von überschüssigem Oxychlorid mit verschieden konzentrierter Salzsäure und drittens durch Fällung der Wismutchloridlösungen in Salzsäure mit veränderlichen Wasserquantitäten.

Beim Zusammenbringen von Wismutchlorid mit wechselnden Wassermengen wurde folgendermassen verfahren:

Bestimmte Wismutchloridquantitäten wurden in Wägeröhrchen abgewogen und sofort in gut schliessende Standflaschen gebracht. Dann wurden abgemessene Wassermengen aus der Bürette zugelassen. Die Flaschen wurden mit Glasstopfen verschlossen und eine Gummimembran fest darüber gebunden. Die so vorbereiteten Gefässe wurden 24 Stunden lang im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Diese Zeit genügte reichlich, wie durch Controllversuche festgestellt wurde, zur Einstellung des Gleichgewichtes. Nach dem Absitzen im Thermostaten (in einigen Fällen mit ganz wenig Wasser musste filtriert werden) wurde von der klaren Flüssigkeit ein bestimmmtes Quantum abpipettiert, und der Wismutgekalt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in der mit Wasser verdünnten Lösung festgestellt. Das entstandene Bi_2S_3 wurde durch einen Goochtiegel filtriert, mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether ausgewaschen und nach der Trocknung im Trockenschrank bei 105° gewogen. In einem anderen Quantum der klaren Lösung wurde nach starker Verdünnung mit Wasser der Säuregehalt durch Titration mit $^1/_{10}$ n Lauge (Phenolphtalein als Indikator) bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass so nicht nur die im Gleichgewicht befindliche Säuremenge titriert wird, sondern auch die durch Umwandlung des gelösten Wismutchlorids in Oxychlorid entstehende; da diese aber aus dem durch die Analyse gefundenen Wismutgehalt sofort berechenbar ist, so ist auch die Säurekonzentration im Gleichgewicht bekannt.

Zuerst handelte es sich darum, festzustellen, bei welchen Verdünnungen überhaupt keine nachweisbaren Wismutmengen mehr in Lösung gehen. Es wurden daher die folgenden Versuche angestellt:

1) 1g Wismutchlorid wurde mit 60 ccm Wasser versetzt. In der Gleichgewichtslösung ist kein Wismut durch Schwefelwasserstoff nachweisbar (durch Versuche wurde bestimmt, dass noch 0,00004 g Wismutchlorid in 10 ccm Wasser eine merkliche Gelb- bis Brauntärbung ergeben). Die Abwesenheit von Bi in der Lösung zeigt sich auch daran, dass die Lösung beim Verdünnen mit Wasser und beim Titrieren klar bleibt. 10 ccm der Gleichgewichtslösung enthalten 1·02 Millimol $H^{\cdot}$-Ionen. 1 g $BiCl_3$ kann beim Uebergang in Bi O Cl 6,34 Millimol $H^{\cdot}$ liefern, da diese sich auf 60ccm verteilen, kommen auf 10 ccm 1,057 mmol $H^{\cdot}$. Die Umwandlung von $BiCl_3$ in Bi O Cl ist also bei dieser Verdünnung so gut wie vollständig. Dass zwischen der gefundenen und der berechneten $H^{\cdot}$-Ionenmenge eine Differenz besteht, liegt ausser an den unvermeidlichen Versuchsfehlern auch daran, dass die 10 ccm Lösung nicht genau gleich 10 ccm Wasser sind.

2) 1 g $BiCl_3$ wurde mit 40 ccm Wasser versetzt. In der Gleichgewichtslösung ist durch Schwefelwasserstoff kein Wismut nachweisbar; 10 ccm der Lösung enthalten 1,55 Millimol $H^{\cdot}$-Ionen, d. h. so viel, wie unter diesen Bedingungen entstehen kann.

3) 1 g $BiCl_3$ wurde mit 30 ccm Wasser versetzt; im Gleichgewicht pro 10 ccm Lösung sind 0,005 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und 2,06 Millimol $H^{\cdot}$-Ionen; es könnten sein 2,11 Millimol $H^{\cdot}$-Ionen.

Aus diesen Angaben folgt, dass schon durch verhältnismässig geringe Wassermengen das Wismut quantitativ ausgefällt wird. Zum Studium der Massenwirkung des Wassers wurden folgende Versuche angestellt:

4) 1 g $BiCl_3$ auf 16 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 0,013 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 2,88 Millimol $H^{\cdot}$.

5) 1 g $BiCl_3$ auf 10 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 0,158 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 5,86 Millimol $H^{\cdot}$.

6) 1 g $BiCl_3$ auf 8 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 0,432 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 6,89 Millimol $H^{\cdot}$.

7) 1 g $BiCl_3$ auf 4 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 1,96 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 10,15 Millimol $H^{\cdot}$.

8) 1 g $BiCl_3$ auf 2 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 5,91 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 17,15 Millimol $H^{\cdot}$.

9) 1 g $BiCl_3$ auf 1 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 14,21 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 25,03 Millimol $H^{\cdot}$.

10) 1 g $BiCl_3$ auf 0,5 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 29,32 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 33,79 Millimol $H^{\cdot}$.

11) 1 g $BiCl_3$ auf 0,33 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 43,60 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 36,80 Millimol $H^{\cdot}$.

12) 1 g $BiCl_3$ auf 0,25 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 53,00 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 40,00 Millimol $H^{\cdot}$.

Die Abhängigkeit der hydrolytischen Ausfällung des Wismuts von der Wasserkonzentration ist unverkennbar: je grösser der Wasserzusatz wird, desto kleiner ist die gelöste Wismutmenge.

Um zu erkennen, ob sich nach den anderen, anfangs erwähnten Methoden dieselben Gleichgewichte einstellen, wurden die weiteren Versuche ausgeführt:

13) Wismutchlorid wird in Salzsäure gelöst und die klare Lösung bei 25° mit so viel Wasser versetzt, bis gerade ein Niederschlag entsteht: in der darüber befindlichen Lösung

befinden sich pro 10 ccm 2,46 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 10,91 Millimol $H^{\cdot}$.

14) Zu der Lösung vom Versuch 13 wird mehr Wasser gefügt, wodurch wieder Oxychlorid ausfällt: in 10 ccm der neuen Lösung sind 1,12 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 9,54 Millimol $H^{\cdot}$.

Diese Zahlen lassen sich in die Tabelle der Versuche 4—12 einordnen.

Schliesslich wurde zum Studium der Gleichgewichte Wismutoxychlorid mit Salzsäure zusammengebracht. Das erforderliche BiOCl wurde aus einer salzsauren Wismutchloridlösung durch viel Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es war a priori nicht unmöglich, dass die Löslichkeit des Oxychlorids in Salzsäure von dem Alter des Präparates abhängt. Dieser Gedanke lag nahe, weil derartige Alterserscheinungen mehrfach bei Metallhydroxyden und -sulfiden beobachtet worden sind[1]). Es konnte aber beim Stehen des Oxychlorids im Exsiccator innerhalb einiger Wochen kein derartiger Einfluss konstatiert werden. Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Oxychlorid war etwa einen Monat alt. Es wurde im Ueberschuss mit Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 25° während 24 Stunden geschüttelt, worauf absetzen gelassen und dann die klare Lösung analysiert wurde.

15) BiOCl wurde mit Salzsäure 0,959 -norm. geschüttelt: 10 ccm enthalten 0,808 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 8,07 Millimol $H^{\cdot}$.

---

[1]) Vgl. W. Herz, Z. anorg. Chem. 25,155; 27,390; 28,474.

16) BiOCl wurde mit Salzsäure 4,952-norm. geschüttelt: 10 ccm enthalten 12,18 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 22,14 Millimol $H^{\cdot}$.

17) BiOCl wurde mit Salzsäure 5,788-normal geschüttelt: 10 ccm enthalten 14,50 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ nnd 25,10 Millimol $H^{\cdot}$.

Auch diese Zahlen stimmen in die Reihe der Versuche 4—12.

Das chemische Gleichgewicht

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2\,HCl$$

ist nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung bestimmt durch die Beziehung

$$\frac{[BiCl_3][H_2O]}{[BiOCl][HCl]^2} = \text{konst.},$$

wobei die in Klammern stehenden Formeln die Konzentrationen bedeuten. Wie anfangs angeführt, kann [BiOCl] als Bodenkörper und $[H_2O]$ infolge des grossen Ueberschusses als konstant angesehen werden, und der Ausdruck für das chemische Gleichgewicht nimmt die einfachere Gestalt an:

$$\frac{[BiCl_3]}{[HCl]^2} = \text{konst.}$$

Es wurde nun diese Beziehung nur für die Versuche berechnet, bei denen die Wismutkonzentrationen nicht zu klein sind, und gefunden:

No. des Versuches.	Quotient.	Konstante.
13.	$\frac{2,46}{10,91^2}$	0,021
8.	$\frac{5,913}{17,15^2}$	0,020
16.	$\frac{12,18}{22,14^2}$	0,025
9.	$\frac{14,21}{25,03^2}$	0,023
17.	$\frac{14,50}{25,10^2}$	0,023

Aus diesen Zahlen kann man auf die Zulässigkeit des Ansatzes des Massenwirkungsgesetzes schliessen. Rechnet man auch für die allerhöchsten Konzentrationen diese Zahlen aus, so findet man einen etwas höheren Wert.

10.	$\frac{29,32}{33,79^2}$	0,027
11.	$\frac{43,60}{36,80^2}$	0,031
12.	$\frac{53,00}{40,00^2}$	0,033

was wohl seine Erklärung dadurch findet, dass in diesen ungemein stark konzentrierten Lösungen die Annahme, die Wasserkonzentration konstant zu setzen, von den Tatsachen abzuweichen beginnt. Vielleicht spielen auch die in diesen konzentrierten Lösungen sicherlich sehr komplizierten Verhältnisse der gelösten Stoffes bei der Ausbildung dieses Ganges mit.

Hydrolyse des Wismutchlorids bei 50°.

Wie anfangs schon angegeben und analytisch belegt wurde (siehe S. 17), ist die Hydrolysengleichung bei 50° dieselbe wie bei 25°. Bei der Wiederholung der Versuche zeigten sich nun besonders in den Säureergebnissen nicht unerhebliche Fehler, die auf Verflüchtigung von Chlorwasserstoff aus den oft sehr konzentrierten Lösungen bei 50° zurückzuführen waren, welcher Fehler übrigens in viel geringerem Masse auch schon bei 25° vorhanden war. Als bestes Mittel, um diese Störung zu vermindern, erwies es sich, die Schüttelflaschen in Messinghülsen mit federndem Boden und festaufschraubbarem Deckel einzuschliessen und dann erst die Erreichung des Gleichgewichts durch Schütteln zu bewirken.

Dadurch wurde der Säureverlust sehr gering gehalten.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

I. 1 g $BiCl_3$ auf 60 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind keine Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 1,08 Millimol $H^{\cdot}$, d. h etwa soviel Millimol $H^{\cdot}$, wie bei der vollständigen Zerlegung von 1 g $BiCl_3$ durch 60 ccm Wasser pro 10 ccm entstehen können.

II. 1g $BiCl_3$ auf 4 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 2,69 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 10,60Millimol $H^{\cdot}$.

III. 1 g $BiCl_3$ auf 2 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 7,74 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 15,92 Millimol $H^{\cdot}$.

IV. 1 g $BiCl_3$ auf 1 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 15,92 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 24,66 Millimol $H^{\cdot}$.

V. 1 g $BiCl_3$ auf 0,33 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 46,2 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 34,9 Millimol $H^{\cdot}$.

VI. 1 g $BiCl_3$ auf 0,25 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 55,3 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 37,8 Millimol $H^{\cdot}$.

Bei der Vergleichung dieser Zahlen ergibt sich, dass die Hydrolyse mit steigendem Wassergehalt steigt, und dass die gelösten Wismutmengen durchgehend grösser, die Säuremengen aber entsprechend kleiner als bei den analogen Versuchen von 25° sind.

Die Hydrolyse geht also mit steigender Temperatur zurück.

Der anfänglich geschriebenen Umsetzungsgleichung entspricht der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[BiCl_3]}{[HCl]^2} = \text{konst.}$$

Für die obigen Versuche ergibt die Ausrechnung:

No. des Versuches.	Quotient.	Konstante.
II.	$\frac{2{,}69}{10{,}60^2}$	0,025
III.	$\frac{7{,}74}{15{,}92^2}$	0,031
IV.	$\frac{15{,}92}{24{,}66^2}$	0,026
V.	$\frac{46{,}2}{34{,}9^2}$	0,038
VI.	$\frac{55{,}3}{37{,}8^2}$	0,039

Die Konstanten zeigen — ebenso wie bei 25° — einen bei den höchsten Konzentrationen steigenden Gang. Ueber die Erklärung dieses Anwachsens gilt das für die Versuche bei 25° Gesagte.

Aus den Gleichgewichtskonstanten bei zwei Temperaturen lässt sich nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{q}{RT^2}$$

die Wärmetönung der Reaktion berechnen. Ich habe diese Rechnung aber nicht ausgeführt, da die von mir gefundenen K-Werte dafür zu wenig konstant sind. Dagegen lässt sich ohne Weiteres sagen, dass der mit steigender Temperatur beobachtete Rückgang der Hydrolyse in Uebereinstimmung mit der Tatsache steht, dass nach I. Thomsen[1]) durch Zersetzung eines Mols Wismutchlorid 7830 Calorien abgegeben werden, die Wärmetönung also positiv ist.

Hydrolyse des Wismutbromids bei 25°.

Es wurden Versuche bei 25° angestellt, um den Einfluss verschiedener Wassermengen auf Wismutbromid (von Kahlbaum als rein bezogen) zu erkennen, wobei die Untersuchungen genau dem beim Wismutchlorid Gesagten entsprachen:

I. 1 g $BiBr_3$ auf 60 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes keine Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 0,762 Millimol $H^{\cdot}$.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16.39

II. 1 g $BiBr_3$ auf 30 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes sind 0,003 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 1,48 Millimol $H^{\cdot}$.

III. 1 g $BiBr_3$ auf 10 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichts sind 0,60 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3,27 Millimol $H^{\cdot}$.

IV. 1 g $BiBr_3$ auf 1 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichts sind 12,43 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 15,04 Millimol $H^{\cdot}$.

V. 1 g $BiBr_3$ auf 0,5 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichts sind 23,95 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 22,10 Millimol $H^{\cdot}$.

VI. 1 g $BiBr_3$ auf 0,33 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichts sind 34,40 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 26,70 Millimol $H^{\cdot}$.

Das Massenwirkungsgesetz fordert für die Umsetzung

$$BiBr_3 + H_2O \rightleftarrows BiOBr + 2HBr$$

(analog wie beim Wismutchlorid) die Beziehung

$$\frac{[BiBr_3]}{[HBr]^2} = \text{konst.}$$

Die Ausrechnung bei den letzten vier Versuchen der Tabelle führt zu folgenden Werten:

No. des Versuches.	Quotient.	Konstante.
III.	$\frac{0{,}60}{3{,}27^2}$	0,056
IV.	$\frac{12{,}43}{15{,}04^2}$	0,055
V.	$\frac{23{,}95}{22{,}10^2}$	0,049
VI.	$\frac{34{,}40}{20{,}70^2}$	0,049

Auch aus diesen Zahlen kann man auf die Richtigkeit der einfachen Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes schliessen.

Hydrolyse des Wismutbromids bei 50°.

Die zur Feststellung des Hydrolysengleichgewichtes dienenden Versuche wurden genau so wie beim Chlorid ausgeführt.

I. 1 g $BiBr_3$ auf 60 ccm Wasser: in 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind keine Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 0,785 Millimol $H^{\cdot}$, d. h. etwa soviel, wie unter diesen Bedingungen bei der vollständigen Zersetzung des Salzes entstehen können.

II. 1 g $BiBr_3$ auf 10 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 0,64 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3,56 Millimol $H^{\cdot}$.

III. 1 g $BiBr_3$ auf 1 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 12,90 Millimol $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und 15,20 Millimol $H^{\cdot}$.

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Werten bei 25° zeigt sich, dass nur ganz geringe Differenzen vorhanden sind. Das Hydrolysengleichgewicht ist also von der Temperatur so gut wie unabhängig; demgemäss muss die Wärmetönung der Wismutbromidhydrolyse klein sein, was ein von mir angestellter — roher — Versuch vollkommen bestätigte. Da die Werte von Wismut und Säure im Gleichgewicht etwa ebenso sind, wie bei 25°, so können auch die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes keine irgend erhebliche Veränderung erfahren haben.

Verhalten des Wismutjodids gegen Wasser.

Dass das Wismutjodid gegen Wasser ungleich beständiger ist, als das Chlorid und Bromid, geht schon aus der Tatsache hervor, dass man nach Rammelsberg[1]), Arppe[2]) und Muir[3]) Wismutjodid durch Fällung auf nassem Wege herstellen kann. Birkenbach[4]) hat in einer unter Gutbiers Leitung ausgeführten Untersuchung nachweisen können, dass die nach den ebenerwähnten Methoden dargestellten Präparate stets etwas Oxyjodid enthalten.

Zur Darstellung von Wismutjodid verfährt man nach Birkenbach folgendermassen:

Eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Stannochlorid in Salzsäure ist imstande grosse Mengen von

---

[1]) Pogg. Ann. 48,166.

[2]) Pogg. Ann. 64,248.

[3]) Journ. Chem. Soc. 33,201 u. 39,36 ff.

[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 40,1404.

Jod zu lösen. Aus einer derartig mit Jod gesättigten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wismutoxyd oder Oxychlorid (in salzsaurer Lösung) das gewünschte Jodid in wundervollen Krystallen ab. Die Krystalle werden auf reinem Ton abgesaugt, im Vakuum getrocknet und dann in evakuiertem Glasrohr vorsichtig unter dem Schmelzpunkt erhitzt, wobei alle Verunreinigungen endgültig entfernt werden können und reines Jodid zurückbleibt, das nun noch einmal im Kohlendioxyd-Wasserstoffstrome sublimiert wird. Um die Hydrolyse des Wismutjodids zu studieren, wurde das Präparat bei 25° mit Wasser geschüttelt. Nach der Farbe des Niederschlages zu schliessen, hat auch nach einigen Wochen noch keine erhebliche Umsetzung stattgefunden. Leichter vollzieht sich diese Umwandlung, worauf auch Rammelsberg und Muir schon aufmerksam gemacht haben, bei höherer Temperatur. Um aber durch Schütteln von Wismutjodid mit Wasser das Oxyjodidgleichgewicht zu erreichen, ist auch bei 50° so lange Zeit erforderlich, dass die experimentelle Untersuchung daran scheitert.

Auch ein Versuch, Wismutoxyjodid aus jodwasserstoffsaurer Lösung durch Wasser bei 50° zu fällen, gab kein positives Resultat.

Verhalten des Wismutfluorids gegen Wasser.

Das Wismutfluorid wurde nach einer Angabe von Gott und Muir[1]) in der Weise hergestellt, dass Wismutnitrat in Wasser unter Zusatz der gerade nötigen Menge Salpetersäure gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von

[1]) Journ. Chem. Soc. 53,137.

Natriumfluorid versetzt wurde. Es entstand sofort ein dicker Niederschlag, der abgegoocht, mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit kochendem Wasser dekantiert wurde. Der so gereinigte Niederschlag wurde wieder abgegoocht und im Vakuumexsiccator getrocknet. Er hatte nach der Analyse die Zusammensetzung $BiFl_3$:

0,1770 g Substanz ergaben 0,1711 g Bi_2S_3, d. h. 78,5% Bi; berechnet für $BiFl_3$ 78,5% Bi.

Das Fluorid erleidet also unter diesen Bedingungen weder durch kaltes noch durch kochendes Wasser eine Zersetzung in ein Oxyfluorid.

Verhalten des Wismutchlorids gegen Salzlösungen.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass die Hydrolyse des Wismutchlorids durch manche Salze zurückgedrängt wird. Es wurde versucht, diese Erscheinung etwas genauer zu verfolgen. Es wurde dabei — in stets gleicher Weise — derart verfahren, dass abgewogene Wismutchloridmengen mit wechselnden Quantitäten von Salzlösungen zusammengebracht wurden, wobei sowohl die Salze als auch ihre Konzentrationen variiert wurden. Die Versuchsanordnung (bei 25°) und die Bestimmung der gelösten Wismut- und Säuremengen entsprach vollständig dem beim Wismutchlorid Gesagten.

In der nachfolgenden Tabelle ist zunächst der Einfluss verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen angegeben; zum Vergleich sind auch die zugehörigen Versuche mit Wasser wiederholt. Die in der Tabelle stehenden Kubikzentimeter Flüssigkeit kamen stets auf 1 g $BiCl_3$ zur Verwendung;

unter $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ resp. $H^{\cdot}$ sind die Millimol Wismut resp. Säure in 10 ccm Lösung geschrieben:

Kubikzentimeter Wasser		$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$
I.	60	nichts	1,02
II.	10	0,158	5,86
III.	4	1,96	10,15
IV.	2	5,91	17,15
V.	1	14,21	25,03

ccm $^1/_{10}$-norm. Na Cl-Lösung		$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$
I.	60	nichts	0,998
II.	10	0,290	2,48
III.	4	2,29	10,57
IV.	2	6,80	17,38
V.	1	14,40	24,34

ccm 1-norm. Na Cl-Lösung		$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$
I.	60	0,082	0,867
II.	10	1,44	3,32
III.	4	4,01	7,12
IV.	2	8,41	12,04
V.	—	—	—

Die Löslichkeit des Wismutchlorids steigt mit der Kochsalznormalität. In jeder Reihe nimmt der Wismutgehalt der Lösung zu, wenn das zugesetzte Flüssigkeitsquantum sinkt, was darauf hinweist, dass auch unter diesen Verhältnissen eine Hydrolyse als Folge der Massenwirkung des Wassers vorhanden ist. Die Vermehrung der Löslichkeit des Wismutchlorids durch Natriumchlorid kann nach dem ganzen Verhalten des Wismuts und in Analogie zu anderen derartigen

Fällen wohl nur dadurch erklärt werden, das komplexe wismut- und chlorhaltige Anionen, etwa vom Typus $BiCl_4'$ entstehen. (Vergl. W. Herz in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 2).

Zum Vergleich wurde dann der Einfluss von Chorkalium und Chlorammonium auf die Löslichkeit des Wismutchlorids mit dem des Chlornatriums verglichen. Die Schreibart der folgenden Tabelle entspricht der vorhergehenden:

ccm 1-norm. Na Cl-Lösung		Bi···	H·
I.	10	1,44	3,32
II.	4	4,01	7,12
III.	2	8,41	12,04

ccm 1-norm. K Cl-Lösung		Bi···	H·
I.	10	1,44	3,33
II.	4	4,11	6,93
III.	2	8,42	11,82

ccm. 1-norm. NH_4Cl-Lösung		Bi···	H·[1])
I.	10	1,43	3,41
II.	4	3,69	7,11
III.	2	8,10	11,34

Die verschiedenen Alkalichloride haben also dieselbe Wirkung.

---

[1]) Hier sind infolge der Bildung von Ammoniak die Säurewerte etwas ungenau, aus demselben Grunde musste auch Helianthin als Indikator benutzt werden.

Es macht auch keinen wesentlichen Unterschied aus, wenn an Stelle der Alkalichloride das Chlorid eines alkalischen Erdmetalls benutzt wird:

	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$
4 ccm 1 n-Na Cl-Lös:	4,01	7,12
4 ccm 1 n $\frac{SrCl_2}{2}$-Lös:	3,92	6,76.

Schliesslich wurden noch einige Alkalisalze mit anderen Anionen geprüft:

	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$
4 ccm 1-norm. Na Cl-Lös.:	4,01	7,12
4 ccm 1-norm. Na Br-Lös.:	4,84	5,95
4 ccm 1-norm. K NO_3-Lös.:	2,88	10,54
4 ccm 1-norm. $\frac{Na_2SO_4}{2}$-Lös.:	1,96	10,68
4 ccm Wasser	: 1,96	10,15.

Nach diesen Zahlen wirkt das Bromid noch mehr als das Chlorid der Hydrolyse entgegen, das Nitrat weniger, und das Sulfat hat gar keinen Einfluss, wie der Vergleich mit den analogen Wasserversuchen lehrt.

Gleichgewichtsreaktionen mit Wismuthydroxyd.

Vor mehreren Jahren haben W. Herz und G. Muhs[1]) die Gleichgewichte untersucht, die bei der Einwirkung von

[1]) Z. anogr. Ch. 39,115.

Kalilauge auf Wismutoxychlorid und-bromid entstehen. Dabei vollziehen sich Umsetzungen, welche als

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$$

und

$$BiOBr + KOH \rightleftarrows BiOOH + KBr$$

formuliert wurden. Da die Oxyhaloide und das Hydroxyd als Bodenkörper vorhanden sind, konnten die Gleichgewichtskonstanten durch die Konzentrationen von Lauge und Kalisalz

$$\frac{[KOH]}{[KCl]}$$

und

$$\frac{[KOH]}{[KBr]}$$

ausgedrückt werden. Diese Quotienten waren in der Tat für 3 bis 6 normale Laugen konstant, während bei höheren Konzentrationen Abweichungen auftraten. Als Grund für diese wurde eine Veränderung des Bodenkörpers durch neu auftretende Reaktionen in starken Laugen angesprochen.

Eine experimentelle Bestätigung für diese Erklärung gab eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung von L. Moser [1]) über Umwandlungen und Alkalilöslichkeiten von Wismuthydroxyden.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 61,379.

Da L. Moser — z. T. als Verbesserung einer früheren Angabe von Thibault[1]) — eine Methode zur Reindarstellung von Wismutortho und -metahydroxyd angibt, so unternahm ich es, das früher von W. Herz und G. Muhs bearbeitete Gleichgewicht dadurch näher zu studieren, dass ich es von der anderen Seite zu erreichen versuchte, d. h. dass ich Wismutmetahydroxyd mit Alkalisalzen zur Reaktion brachte.

Nach Thibault und Moser wurde BiO OH in der Weise hergestellt, dass Wismutnitrat in wässrigem Glycerin gelöst wurde. Darauf wurde Kalilauge zugesetzt, wodurch das Hydroxyd ausgefällt wurde. Der Ueberschuss von Kalilauge wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Essigsäure abgestumpft und der Niederschlag häufig mit kaltem Wasser dekantiert. Dann wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das trockene Hydroxyd wurde mit einer 2 bis 3-normalen Kalilauge geschüttelt, abgesaugt und wieder durch Waschen mit Alkohol und Aether gegetrocknet. Das gelbe Pulver wurde analysiert:

I. 2290 g ergaben nach dem Glühen 0,1845 g Bi_2O_3 gleich 96,3% Bi_2O_3.

II. 0,5744 g ergaben nach dem Glühen 0,5530 g Bi_2O_3 gleich 96,2% Bi_2O_3.

berechnet auf BiOOH 96,3% Bi_2O_3.

Dieses Wismuthydroxyd wurde im Ueberschuss bei 30° mit Chlorkalium- bezw. Bromkaliumlösung bis zur Ein-

---

[1]) Journ. Pharm. et Chim. [6] **12**,559.

stellung des Gleichgewichtes geschüttelt, was 2—3 Wochen in Anspruch nehmen kann. Die entstandenen Lösungen reagierten alkalisch und wurden mit Säure von bekannter Normalität titriert[1]).

I. BiOOH mit 1-normaler KCl-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,156 Millimol $OH,^{-}$ in 2 ccm waren anfangs 2 Millimol KCl, es sind daher im Gleichgewicht 1,844 Millimol KCl.

II. BiOOH mit 2-normaler KCl-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,312 Millimol $OH,^{-}$ in 2 ccm waren anfangs 4 Millimol KCl, es sind daher im Gleichgewich, 3,688 Millimol KCl.

III. BiOOH mit 3-norm. KCl-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,447 Millimol $OH,^{-}$ in 2 ccm waren anfangs 6 Millimol KCl, im Gleichgewicht sind daher 5,553 Millimol KCl.

IV. BiOOH mit 4-norm. KCl-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,596 Millimol $OH,^{-}$ in 2 ccm waren anfangs 8 Millimol KCl, im Gleichgewicht sind daher 7,404 Millimol KCl.

V. BiOOH mit 1-norm. KBr-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,710 Millimol $OH,^{-}$ in

---

[1]) Aus der Anfangskonzentration der Salzlösung und der Laugenmenge im Gleichgewicht lässt sich die Salzmenge im Gleichgewicht berechnen.

2 ccm waren anfangs 2 Millimol KBr, im Gleichgewicht sind daher 1,29 Millimol KBr.

VI. BiOOH mit 2-norm. KBr-Lösung: In 1 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0,738 Millimol $OH,^-$ in 1 ccm waren anfangs 2 Millimol KBr, im Gleichgewicht sind daher 1,262 Millimol KBr.

VII. BiOOH mit 3-norm. KBr-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 2,19 Millimol $OH,^-$ in 2 ccm waren anfangs 6 Millimol KBr. im Gleichgewicht sind daher 3,81 Millimol KBr.

VIII. BiOOH mit 4-norm. KBr-Lösung: In 2 ccm der Gleichgewichtslösung sind 2,98 Millimol $OH,^-$ in 2 ccm waren anfangs 8 Millimol KBr, im Gleichgewicht sind daher 5,02 Millimol KBr.

Der Umsetzung, welche sich am einfachsten formulieren lässt als

$$BiOOH + KCl \rightleftarrows BiOCl + KOH$$
$$BiOOH + KBr \rightleftarrows BiOBr + KOH$$

entsprechen — wie schon anfangs angegeben — die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[KOH]}{[KCl]} = \text{konst.}$$

und

$$\frac{[KOH]}{[KBr]} = \text{konst.}$$

Die Ausrechnung meiner Versuche ergibt hierfür:

No. des Versuches.	Quotient.	Konstante.
I.	$\frac{0,156}{1,844}$	0,084
II.	$\frac{0,312}{3,688}$	0,084
III.	$\frac{0,447}{5,553}$	0,080
IV.	$\frac{0,596}{7,404}$	0,080

No. des Versuches.	Quotient.	Konstante.
V.	$\frac{0,710}{1,29}$	0,55
VI.	$\frac{0,738}{1,262}$	0,58
VII.	$\frac{2,19}{3,81}$	0,57
VIII.	$\frac{2,98}{5,02}$	0,59

Die Konstanz der Gleichgewichtsquotienten ist befriedigend. Meine Konstanten sind von den früheren von W. Herz und G. Muhs für den umgekehrten Vorgang berechneten völlig verschieden. Dieses Resultat kann wohl nur dahin gedeutet werden, dass es sehr verschiedene Wismuthydrate gibt, die zur Ausbildung verschiedener Gleichgewichte Anlass geben.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Bulla, evangelischer Konfession, Sohn des 1885 verstorbenen Polizei-Kommissarius Theodor Bulla und seiner 1903 verstorbenen Frau Auguste, geb. Reichelt wurde am 7. Januar 1885 zu Breslau geboren. Zuerst besuchte ich in meiner Vaterstadt die Kath. Realschule und dann das Realgymnasium zum heiligen Geist, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Darauf studierte ich an der Universität Breslau erst 4 Semester Zahnheilkunde und wandte mich dann dem Studium der Chemie zu. Am 27. Februar 1908 bestand ich das Verbandsexamen und am 8. Februar 1911 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg †, Ahrens †, Baumgartner, Biberfeld, Bruck, Buchner, W. Fischer, Frech, Gerhardt, v. Hase, Hasse, Herz, Heymann, Hintze, Jensen, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, J. Meyer, Nikel, C. Partsch, Peter, Reichenbach, Riegner, Rohde, A. Sachs, H. Sachs, Schaefer, Storch, v. Wenkstern, Wetzel.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. Zu Dank verpflichtet bin ich ferner Herrn Professor Dr. B. Schulze, Direktor der agrikulturchemischen Versuchs- und Kontroll-Station der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schlesien, der es mir ermöglichte, in den Universitätsferien zu mehreren Malen als Hilfsassistent in seinem Institute tätig zu sein, und dem Akademischen Naturwissenschaftlichen Verein der Universität Breslau für die Anregung, die ich durch seine Sitzungen auf allen Gebieten der Naturwissenschaften erfuhr, und für das Interesse, das er, und vor allem seine Alten Herren, mir zu jeder Zeit entgegenbrachten.